



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 09 427 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 J 11/04
C 08 F 291/00
C 08 G 85/00
B 29 B 17/02
// C 08 G 81/00, C 08 F
293/00

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 427.9
㉔ Anmeldetag: 24. 3. 93
㉕ Offenlegungstag: 29. 9. 94

DE 43 09 427 A 1

㉚ Anmelder:
Illing, Gerhard, Dr., 64823 Groß-Umstadt, DE

㉚ Erfinder:
gleich Anmelder

⑤④ Verfahren zur Wiederaufarbeitung und Entsorgung von thermoplastischen Kunststoffabfällen

⑤⑦ Nach dem beschriebenen Verfahren werden aus den Gemischen von thermoplastischen Kunststoffabfällen einzelne Bestandteile spezifisch herausgelöst, die Lösung wird von unlöslichen Stoffen befreit, gereinigt und im Anschluß daran durch eine Pfropf- oder Mischpolymerisation wieder in hochmolekulare, neuwertige, thermoplastische Werkstoffe verwandelt, wenn man als Lösungsmittel eine monomere Komponente einsetzt in der sich ein Bestandteil des polymeren Abfallgemisches löst.

DE 43 09 427 A 1

in dieser Extrusionsanlage über eine synchrongesteuerte Dosierbandwaage alle erforderlichen Zuschlagstoffe, wie Gleitmittel, Hitzestabilisatoren, Pigmente und/oder Füllstoffe, wie Glasfasern, Glaskugeln, mineralische Füllstoffe oder andere Polymerisate definiert zugesetzt.

Die homogenisierte Schmelze wird strangförmig ausgepreßt, in Wasser abgeschreckt, granuliert und das Granulat bis zu einer Restfeuchte von weniger als 0,1% heruntergetrocknet und feuchtigkeitsdicht verpackt.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Polyamid-6 Spritzgießmassen besitzen physikalische Eigenschaften, die sich von gleich zusammengesetzten Produkten, hergestellt aus reinen, abfallfreien Vorprodukten, praktisch nicht unterscheiden.

Beispiel 4

Verpackungsabfälle aus Polystyrolschaum (Styropor®) werden bei Raumtemperatur in Monostyrol, das 12 Gew. Prozent bleifreies Benzin enthält, gelöst bis die Lösung 50—55% Polystyrol enthält.

Dazu werden 0,05 Mol Dibenzoylperoxid (BPO-Initiator) eingebracht. Die Lösung wird in Dosen (Konservendosen) oder Blechgefäßen mit einem Inhalt bis zu 5 ltr. eingefüllt, wobei die Gefäße nur zu etwa 80% befüllt werden. Anschließend verschließt man die Gefäße dicht mit Spanningdeckeln und lagert sie 2—3 Wochen in einem Wasserbecken mit 35—40°C warmem Wasser. Das Wasser wird, falls möglich, über eine Solarheizung beheizt.

Durch Probeentnahmen aus einzelnen Dosen wird durch Messung der Lösungsviskosität überprüft, ob das Gemisch auspolymerisiert ist. Sobald dies der Fall ist, kühlt man die Gefäße mit dem Polystyrol, das etwa 5—6% Benzin als Treibgas enthält, auf 20—25° ab, öffnet die Gefäße, entnimmt die glasartigen Blöcke, zerkleinert sie, bis man Bruchstücke bis zu einer Größe von etwa 5 mm enthält. Daraus kann man durch Einrühren der Bruchstücke in kochendes Wasser wiederum Polystyrolschaum herstellen.

Beispiel 4a

Polystyrolschaumabfälle werden bei Raumtemperatur in reines Styrol eingebracht bis eine Sättigung eintritt. 500 ltr. der viskosen Lösung werden über ein mit gefällter und getrockneter Kreide gefülltes Siebfilter in einen mit Stickstoff gespülten 2,5 m³ Polymerisationskessel gedrückt, in den 1000 ltr. entsalztes Wasser mit 1,22 kg Kaliumperoxo-disulfat und 0,5 kg Natrium-dihydrogensulfat und 10 kg Natrium-oleat oder Natrium-laurylsulfat als Emulgator vorgelegt wurden. Die Emulsionspolymerisation wird in bekannter Weise durchgeführt.

Beispiel 5

In einem Lösekessel mit 740 kg Styrol werden 360 kg Gehäuseteile aus einem Styrol/Acrylnitril-copolymerisat (SAN 26), die 6 Gew.-Prozent Gewindebuchsen aus Metall enthalten, in einem Siebkorb in das Monostyrol eingetaucht. Durch mehrstündiges Umpumpen des 30—35°C warmen, stabilisierten Styrols löst sich das Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat in Styrol und die Metallbuchsen bleiben in den Siebkörben zurück. Die viskose Lösung wird über eine mit wasserfreiem Calciumcarbonat gefüllten Siebfilter in einen mit Stickstoff gespülten Polymerisationskessel gedrückt. Zur Entfernung des Stabilisators Phenol wird dem granulierten, wasser-

freien Calciumcarbonat etwas gebrannter Kalk (CaO) beigelegt. Dann werden 260 kg Acrylnitril zugepumpt und das gesamte Reaktionsgemisch in bekannter Weise polymerisiert. Man erhält ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit physikalischen Eigenschaften, die dem eines SAN 26, hergestellt aus 74% reinem Styrol und 26% Acrylnitril, entsprechen. Das aus 30 Teilen Copolymerisat und 70 Teilen Monomeren hergestellte SAN kann wieder zur Herstellung neuwertiger Teile im Spritzgußverfahren verwendet werden.

Beispiel 5a

Einer nach Beispiel 5 gewonnenen Lösung aus 30 Teilen SAN 26 in 74 Teilen Styrol und 26 Teilen Acrylnitril werden 30 Teile eines Styrol/Butadien-Copolymerisates, bestehend aus 30 Teilen Styrol und 70 Teilen Butadien, zugefügt und in bekannter Weise polymerisiert. Man erhält ein hochschlagzähes ABS-Polymerisat, das im Spritzguß, aber auch im Tiefziehverfahren zu neuen Werkstücken verarbeitet werden kann.

Anstelle des Zusatzes von 30% des Styrol/Butadien-Copolymerisates können als Weichkomponente 30—40% eines Butadien/Acrylnitril-Copolymerisates zugesetzt werden, das 72% Butadien und 28% Acrylnitril enthält oder die gleiche Menge eines Polybutadienkautschukes (BUNA).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wiederaufarbeitung von thermoplastischen Kunststoffabfällen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle in einer flüssigen, monomeren Komponente aufgelöst, von unlöslichen Fremdstoffen befreit, gereinigt und im Anschluß durch eine Pfropf- oder Mischpolymerisation wieder in hochmolekulare, neuwertige, thermoplastische Werkstoffe verwandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine thermoplastische Komponente in dem Kunststoffabfall in der vorgelegten monomeren Lösung oder Schmelze löslich ist.
3. Anspruch nach 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die unlöslichen Bestandteile des eingesetzten Kunststoffabfalles vollständig abgetrennt werden, so daß der darauffolgende Polymerisations- und Regenerierungsprozeß nicht blockiert wird.

Beispiel 1a

Anstelle von PA-12 Pulver, das für Sinterzwecke nicht mehr geeignet ist, können alternativ eingesetzt werden: PA-12 Mahlgut-Abfälle, zerkleinerte Benzinschläuche von stillgelegten Kraftfahrzeugen, schließlich können auch mit PA-12 Pulver beschichtete oder mit PA-12 ummantelte Geräteteile aus Metall, vornehmlich aus nicht mehr verwendungsfähigen Geschirrspülmaschinen oder Waschmaschinen genommen werden, wobei man die mit PA-12 ummantelten Metallteile in einem Siebkorb in die Monomerenschmelze eintaucht und abwartet, bis die PA-12 Schicht abgelöst ist und das blanke Metall sichtbar wird.

Beispiel 1b

Schmelzkleber mit analogen Eigenschaften erhält man wenn man Kombifolienabfälle aus PA-6/PA-12, PE/PA-12 oder PA-12/PA-66 ausgeht. Bei der Wiederaufarbeitung von Kombifolienabfällen, bestehend aus 60% PA-6 und 40% PA-12 werden 313,5 kg Caprolactam, 81,8 kg Adipinsäure, 39,8 kg AH-Salz, 87,9 kg Trimethylenhexamethylendiamin in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise geschmolzen. In die Schmelze werden 184 kg Kombifolienabfälle eingetragen, die einen Wassergehalt von 2,1% besitzen. Danach noch 413 kg PA-12 Pulver (Unterkorn aus der Sinterpulveranlage). Nachdem sich alles gelöst hat, wird in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren. Wiederrum erhält man einen Heißschmelzkleber mit den vorher beschriebenen Eigenschaften.

Beispiel 2

Polyhexamethylenadipamid (66-Polyamid), das durch wiederholtes Vermahlen und Wiederaufschmelzen durch die damit verbundenen thermischen Schädigungen im Molekulargewicht sehr weit abgebaut war, so daß es für die Herstellung auch minderwertiger thermoplastischer Formteile nicht mehr geeignet war, kann wie folgt zu einem hochwertigen Kleberohstoff umgearbeitet werden:

800 kg schmelzflüssiges und 800 heißes Caprolactam wird in einen Rührautoklaven gepumpt. Dazu gibt man 940 kg 66-Polyamid Mahlgut mit einem Wassergehalt von 2,1% und einer relativen Lösungsviskosität von 2,00–2,05. Unter Rühren und Stickstoffspülung lösen sich die 66-Polyamid Partikel in der Caprolactamschmelze. Danach werden 0,02% phosphorige Säure zugesetzt, 5 bar Stickstoff aufgepreßt und das Reaktionsgemisch innerhalb von 3–4 Stunden auf 260–265°C aufgeheizt, dabei steigt der Druck auf 12–18 bar an. Druck und Temperatur werden anschließend zwei Stunden beibehalten. Danach wird der Druck durch langsames Entspannen innerhalb von drei Stunden auf 1 bar reduziert und die Produkttemperatur auf 220–230°C abgesenkt. Nach einer Polymerisationszeit von 8 Stunden erhält man eine Polymerschmelze, die in einen Zwischenkessel gepumpt wird, der unter einem Vakuum von 15–50 hPa steht. In dieser Vakuumstufe werden etwa 3–5% Caprolactam im Vakuum abdestilliert, das dem Prozeß wieder zugeführt wird. Die von flüchtigen Anteilen weitgehend befreite Schmelze wird durch eine Austragspumpe strang- oder bandförmig ausgepreßt, in Wasser abgeschreckt und zerkleinert. Man erhält ein 6/66-Mischpolyamid, das in Alkohol gelöst als Kleber zum Verkleben von Leder und Polyamidformstücken

geeignet ist.

Beispiel 2a

Den gleichen Kleberrohstoff erhält man, wenn man anstelle von abgebauten 66-Polyamid Abfällen hochgefüllte 66-Polyamid Abfälle mit einem Gehalt von 35–50% an anorganischen Füllstoffen und/oder Glasfasern oder Glaskugeln eingesetzt werden. Die unlöslichen Rückstände an anorganischen Füllstoffen werden über Siebfilter abgetrennt, so daß man ein Mischpolyamid mit einem Anteil von 53–54% an 6-Polyamid und 46–47% an 66-Polyamid erhält.

Beispiel 2b

Als Ausgangsmaterial werden funktionsunfähige Kugellager verwendet, die Innenringe bestehen aus 66-Polyamid verstärkt mit 35% Glasfasern. Die gründlich entfetteten und gereinigten Kugellager werden in eine 150–160°C heiße Caprolactamschmelze getaucht, wobei man zweckmäßigerweise die Kugellager in Siebkörben in die Caprolactamschmelze taucht. Durch Umpumpen der Lactamschmelze über Wechselfiltervorrichtungen werden die Glasfasern abgetrennt. Nach der vollständigen Auflösung der Innenringe aus 66-PA können die Stahlkugeln und Außenringe hochglänzend und sauber aus der Schmelze genommen werden. Bei einem Verhältnis von Caprolactam zu Hexamethylenadipamid im Mischpolyamid wie 1 : 1, erhält man einen Kleberrohstoff, der sich gut in polaren Lösungsmitteln löst und in dieser Form als Flüssigkleber in der Lederindustrie und hier besonders in der Schuhfabrikation gebraucht wird.

Beispiel 3

Gehäuseteile aus Haushaltsgeräten oder ausgebauten Lüfterflügeln aus Kraftfahrzeugen, die verschrottet werden sollen, bestehend aus eingefärbtem 6-Polyamid mit einem Glasfaseranteil von 30%, werden in 120–150°C heißem Caprolactam gelöst, wobei die Schmelze kontinuierlich umgepumpt und dabei gefiltert wird. Nach vollständiger Auflösung der Polyamidteile und Entfernung der Glasfasern und der unlöslichen, anorganischen Pigmente werden der Schmelze 0,02–0,03% Essigsäure zugesetzt und danach in einen Rührautoklaven übergepumpt, der mit Stickstoff gespült wurde. Nach Aufpressen von 4–5 bar Stickstoff wird das Reaktionsgemisch auf 260°C aufgeheizt, dabei steigt der Druck auf 10–15 bar an. Druck und Temperatur werden zwei Stunden beibehalten, danach wird der Druck durch langsames Entspannen innerhalb von drei Stunden auf 1 bar reduziert und die Produkttemperatur auf 230°C abgesenkt. Die Viskosität der Polymerschmelze wird durch die Stromaufnahme des Antriebsmotors des Rührers überwacht. Nach einer Polymerisationszeit von acht Stunden wird die Schmelze in einen röhrenförmigen, unter Vakuum stehenden Kessel übergepumpt. Bei einem Vakuum von 10–60 hPa werden etwa 5% des nicht umgesetzten Caprolactams im Vakuum abdestilliert, das dem Prozeß wieder zugeführt wird. Die von flüchtigen Anteilen weitgehend befreite Schmelze wird anschließend über eine Dosierpumpe einer Extrusionsanlage zugeführt, in der das restliche monomere Caprolactam aus der Schmelze abgesaugt, kondensiert und ebenfalls dem Prozeß wieder zugeführt wird. Der entlactamisierten Polyamidschmelze werden

Beschreibung

Jährlich fallen in den Ländern der europäischen Gemeinschaft über 100.000 Tonnen an thermoplastischen Kunststoffabfällen an. Die Wiederaufarbeitung und Entsorgung dieser Abfälle ist ein dringendes Umweltproblem geworden. Obwohl es eine ganze Reihe von Aufbereitungsverfahren und Möglichkeiten gibt, wird an vielen Stellen intensiv an der Verbesserung und Optimierung von "Recyclingprozessen" gearbeitet. Am häufigsten werden thermoplastische Kunststoffabfälle vermahlen und in Extrudiervorrichtungen wieder aufgeschmolzen.

Die Schmelze wird durch Siebvorrichtungen gepreßt, um die Verunreinigungen zu entfernen. Derartige Regenerate können in bestimmten Prozentsätzen einer Neuware zugesetzt oder zu weniger anspruchsvollen Teilen verarbeitet werden. Sind derartige thermoplastische Kunststoffabfälle nicht aus einem einheitlichen Material, sondern bestehen sie aus einem Gemisch verschiedener Kunststoffsorten, so ist eine Wiederverwendung in der Regel nicht möglich. Da bei jeder Umarbeitung über die Schmelze eine thermische Schädigung stattfindet, verbunden mit einem Absinken der physikalischen Eigenschaftswerte, erhält man schließlich nicht mehr verwertbare Abfälle.

Bekannt sind auch Verfahren durch Depolymerisation der polymeren Thermoplaste oder durch Hydrolyse bei Polykondensaten, die monomeren Ausgangsstoffe zurückzugewinnen. Bei pyrolytischen und anderen Hochtemperaturverfahren entstehen verkrackte und teerhaltige Rückstände, deren Entsorgung schwierig und teilweise sehr aufwendig ist. Bekannt sind auch schonende Methoden, in denen bestimmte Polymerisate durch spezifische Lösungsmittel herausgelöst werden. Wegen der schlechten Löslichkeit von hochpolymeren Stoffen benötigt man große Mengen an Lösungsmitteln, die energie- und kostenaufwendig zurückgewonnen werden müssen und daher wirtschaftlich nicht durchführbar sind.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die genannten Nachteile zu vermeiden und in wirtschaftlicher Weise eine Vielzahl neuer organischer Werkstoffe zu erhalten, wenn man die thermoplastischen Kunststoffabfälle in eine Lösung oder Schmelze einer monomeren Ausgangskomponente einbringt, die unlöslichen Anteile durch Filtration entfernt und die in der monomeren Komponente gelösten polymeren Stoffe aus den thermoplastischen Kunststoffabfällen einpolymerisiert. Dabei können Pfropfpolymerisate entstehen, aber auch hochmolekulare und langkettige Homopolymerisate, wenn die Polymerschmelze einen Baustein des in der monomeren Komponente gelösten polymeren oder oligomeren Thermoplasten enthält. So kann man beispielsweise niedermolekulare und als Werkstoff unbrauchbare 6-Polyamid-Abfälle, gelöst in Caprolactam, in hochmolekulare und damit hochwertige Polyamid-6 Werkstoffe umwandeln.

Besonders interessant ist die Wiederaufarbeitung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren von gefüllten oder Metalleinlege-teile enthaltenden Spritzgußteilen, die wegen Funktionsunfähigkeit ausgemustert wurden. Füllstoffe, wie Kaolin, Kreide, Glaskugeln, Glasfasern, anorganische Pigmente und Metallteile setzen sich am Boden des Schmelzkessels ab, nachdem das thermoplastische Material von der monomeren Komponente aufgelöst wurde. In bestimmten Fällen ist es auch möglich, feine, sich nur sehr langsam absetzende Partikel durch

Zusatz von Niederschlagsstoffen, wie z. B. Kieselgur, gefällte Kieselsäure, Aktivkohle, Aluminiumsilikate, Aluminiumhydroxid, gefällte Kreide, Bentonite oder Kaolinsorten auszufüllen oder zu entfärben, insbesondere wenn sie mit anorganischen Pigmenten eingefärbt wurden. Thermoplastische Kunststoffabfälle mit einer definierten Zusammensetzung verschiedener Polymerisate lassen sich zu Kunststofflegierungen oder zu Schmelzklebern umarbeiten. Die so erhaltenen organischen Werkstoffe sind wesentlich kostengünstiger zu gewinnen, da die eingesetzten thermoplastischen Abfallstoffe wesentlich preisgünstiger zur Verfügung stehen als die auf synthetischem Wege hergestellten monomeren Ausgangsstoffe. Bei Verwendung von 40–90% an thermoplastischen Abfallstoffen reduzieren sich entsprechend die Polymerisationskosten, und zweifelsohne können große Mengen an vorhandenen thermoplastischen Abfallstoffen zur Entlastung der Umwelt wieder aufgearbeitet werden, ohne daß Restanteile von schwer entsorgbaren Abfällen entstehen, die einer besonderen Endlagerung bedürfen, wie dies bei einer Reihe anderer Recyclingverfahren der Fall ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von einer Reihe von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einem beheizbaren Rührkessel werden

421,5 kg Caprolactam
81,8 kg Adipinsäure
39,8 kg AH-Salz (Adipinsäure-hexamethyldiamid)
87,9 kg Trimethylenhexamethyldiamin

zugesetzt und anschließend auf 90–95°C erhitzt.

In die Schmelze werden 485,1 kg PA-12 Pulver (Unterkorn von der Sinterpulverfertigung) zugegeben. Unter Rühren wird die Temperatur von 90°C beibehalten bis eine homogene Schmelze entstanden ist, die über einen Siebfilter in einen 2 m³ Autoklaven übergepumpt wird. Der Autoklav wurde vorher mit Stickstoff gespült. Nachdem die gesamte Schmelze in den Autoklaven übergepumpt wurde, gibt man 5,65 kg Phosphorsäure, gelöst in 28,4 kg Wasser, zu. Daraufhin wird der Autoklav noch einmal mit Stickstoff gespült, indem man 5 bar Stickstoff aufpreßt, entspannt und den Vorgang zwei- oder dreimal wiederholt. Schließlich werden 5 bar Stickstoff vorgegeben und das Reaktionsgemisch auf 250°C erhitzt. Sobald der Druck auf 18 bar gestiegen ist, wird vorsichtig entspannt und ein Überdruck von 16 bis 18 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wird der Autoklav auf 0,5–1 bar entspannt und die Temperatur auf 190–200° gesenkt. Durch Nachpressen von Stickstoff wird die Schmelze innerhalb von 2–3 Stunden strangförmig ausgepreßt, in Eiswasser werden die Stränge auf etwa 25°C abgekühlt und zerkleinert. Das so erhaltene co-Polyamid besitzt einen Schmelzbereich von 105–112°C, eine Lösungsviskosität von 1,7–1,75 gemessen in einer 1-%igen Lösung in Ameisensäure, die Schmelzviskosität bei 160°C beträgt 4500 mPa·s, der Melt-Flow-Index (MFI) 30–40, d. h. bei 1600 G und 2,16 kg/cm² Druck wurden in 10 Minuten 30–40 g Schmelze ausgepreßt. Nach einer Vermahlung unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu einem Pulver mit einer Korngröße von von 1–200 µm erhält man einen Heißschmelzkleber, der in der Textilindustrie gebraucht wird.